

10. Kontinuierliche elektrochemische Messung des Sauerstoffpartialdrucks in Gasphasen

Von Wolfgang Pluschkell, Dortmund

Für die Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasatmosphären werden Sonderbauformen der Meßkette $P_{O_2} | ZrO_2 (CaO) | P_{O_2} (Luft)$ eingesetzt. In Bild 10.1 sind die beiden Grundtypen für Gasmessungen, die Exo-Sonde und die Endo-Sonde, dargestellt¹⁾. Bei der Endo-Sonde wird dem Meßgerät kontinuierlich zwischengekühltes und gefiltertes Meßgas zugeführt. Es muß im Einzelfall geprüft werden, welchen Informationswert die Messung besitzt, wenn die Temperatur im Gasraum von der in der Meßkette abweicht und die Zwischenkühlung unter Kondensatbildung abläuft. Dieses Problem entfällt bei der Exo-Sonde, deren Meßfühler direkt in den Gasraum eingebaut ist. Bei dieser Meßanordnung wirken sich jedoch bei Langzeitmessungen Staubablagerungen auf die Funktion der Sonde nachteilig aus: Die Ansprechempfindlichkeit sinkt ab, die EMK driftet unkontrolliert, und die äußere Ableitelektrode korrodiert. Die Ansprechzeit von Gasmeßsonden ist kleiner als 1 s. Diese Eigenschaft kann für die Untersuchung der Kinetik von Verbrennungsvorgängen durchaus von Nutzen sein; in den meisten Fällen wird man jedoch eine Dämpfung des Sondensignals vornehmen müssen²⁾. Die Lebensdauer von Gasmeßsonden beträgt Monate, in günstigen Einsatzfällen mit geringer Staubbelastung auch Jahre.

Der Festelektrolyt der auf dem Markt angebotenen Endo-Sonden ist meist ein einseitig geschlossenes Röhrchen aus mit CaO oder Y_2O_3 voll stabilisiertem ZrO_2 mit Platin-Elektroden. Als Vergleichspotential dient Luft. Die Temperatur der Meßzelle wird im Bereich 750 bis 900 °C auf einen festen Wert eingestellt, ggfs. durch Beheizung oder Kühlung; die Temperaturmessung erfolgt entweder über einen Schenkel der Pt-Elektrodenableitung oder über ein zusätzliches Thermoelement. Der Meßgasdurchfluß liegt bei den Geräten im Bereich 70 bis 1 000 cm³/min; eine Pumpe ist bei Meßgas ohne Überdruck zusätzlich notwendig.

Bei den Exo-Sonden sind Ausführungen für Meßgastemperaturen von 600 bis 1 600 °C vorhanden.

Die Meßbereiche für beide Sondentypen liegen für P_{O_2} bei 1 bis 10^{-25} bar, wobei als Standardmeßbereich der Exosonden 0,1 bis 10 % O_2 angegeben wird. Für die Meßgenauigkeit existieren Angaben von ± 10 % bis $\pm 0,5$ % des angezeigten Meßwertes je nach Meßanordnung, Sondenform und Einsatzbereich.

Das mögliche Anwendungsgebiet von elektrochemischen Gasmeßsonden ist sehr groß, die industrielle Nutzung der Möglichkeiten jedoch erst in der Anfangsphase; sie wird in einigen zusammenfassenden Darstellungen beschrieben³⁾ bis 9). Einzeldarstellungen existieren zu folgenden Einsatzbereichen:

- Überwachung von Ofenatmosphären in Wärme- und Wärmebehandlungsöfen¹⁰⁾ bis 18)
- Regelung des Gas-Luft-Verhältnisses bei Verbrennungsprozessen, z. B. für Tiefofen¹⁹⁾ bis 22)
- Überprüfung von Schutz- und Inertgasen⁷⁾²³⁾²⁴⁾
- Steuerung von Frischprozessen (z. B. VOD) und Entgasungsverfahren²⁵⁾ bis 28)
- Messung des Sauerstoffpotentials von Reduktionsgasen bei der Eisenerzreduktion²⁹⁾
- Überwachung von Rauch- und Abgasen sowie Umweltschutzmessungen unter Bezug auf SO_2 , CO und NO_x ⁷⁾²³⁾³⁰⁾ bis 32).
- Messung von Diffusions- und Permeationsvorgängen³³⁾

Aus diesem breiten Anwendungsfeld von Gasmeßsonden²⁾ können hier nur wenige Beispiele erörtert werden. In Bild 10.2 ist der Sauer-

stoffpartialdruck in CO/O_2 - und H_2/O_2 -Gasgemischen für den Temperaturbereich von 700 bis 1 100 °C angegeben³⁴⁾. Der Verlauf einer einzelnen Kurve entspricht einem umgekehrten "S" mit einem Steilabfall bei der stöchiometrischen Zusammensetzung CO_2 und H_2O ; dieses Ergebnis entspricht einer typischen Titrationskurve. Bei Sauerstoffüberschuß ist P_{O_2} unabhängig von der Temperatur, bei Sauerstoffunterschluß ist dagegen die Temperatur eine wesentliche Einflußgröße. Im überstöchiometrischen Zusammensetzungsbereich steht die EMK-Meßmethode in Konkurrenz zu anderen Gasanalysenverfahren; im unterstöchiometrischen Bereich liefert dagegen allein die elektrochemische Sonde einen unmittelbaren Meßwert für den Sauerstoffpartialdruck in beliebig zusammengesetzten Gasgemischen. Hervorzuheben ist weiter der für das elektrochemische Verfahren kennzeichnende, große Meßbereich von nahezu 30 Zehnerpotenzen.

Als typisches Anwendungsbeispiel für elektrochemische Gasmeßsonden ist die Optimierung der Entkohlungsphase einer Losbünd-Haubenglühe zu nennen¹³⁾. Für diese Untersuchungen wurde eine besondere Ausführungsform der Exo-Sonde mit einem Bezugsgemisch aus $\text{Fe}/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ eingesetzt. Die übliche Betriebsweise führte zu den Ergebnissen von Bild 10.3a. Die periodische Zuführung von Wasserdampf bewirkt weite Ausschläge in der Sonden-EMK entsprechend den Schwankungen des Sauerstoffpartialdruckes im Haubengas. Diese wesentliche Einzelheit konnte bei der üblichen Betriebsüberwachung mit Taupunktmessungen nicht entdeckt werden. Weiterhin zeigt sich ein noch vergleichsweise großer Abstand vom $\text{Fe}/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -Gleichgewicht. Bei dieser Betriebsweise fällt der Kohlenstoffgehalt im Blechrand erst nach 20stündiger Oxidationsperiode auf ausreichend kleine Werte. Die aufgrund der EMK-Meßergebnisse verbesserte Betriebsweise zeigt Bild 10.3b. Durch Erhöhung der durchgesetzten Gasmenge, durch Vergrößerung der Wasserdampfzufuhr und durch Anpassung des Wasserstoffgehaltes wurden die Schwankungen im Sauerstoffpartialdruck des Glühgases herabgesetzt, die Oxidationsgrenze zum Wüstit näher angesteuert und damit die Entkohlungsdauer auf nahezu ein Drittel des früheren Wertes gesenkt.

Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der Gasmeßsonden in der Hüttenindustrie ist die Regelung des Gas-Luft-Verhältnisses in Tieföfen. Eine ZrO_2 -Meßsonde läßt sich im heißen Abgasstrom auch unter den schwierigen Betriebsbedingungen eines Tiefofens dafür erfolgreich einsetzen²²⁾. Im vorliegenden Beispiel war die Exo-Sonde für O_2 -Volumenanteile von 0,1 bis 10 % ausgelegt und lieferte entsprechend ein lineares Ausgangssignal von 4 bis 20 mA. Die Genauigkeit lag im Temperaturbereich von 800 bis 1500°C und für 5 % O_2 bei $\pm 0,5$ % Sauerstoff. Die Verschmutzung einer hängenden Sonde blieb trotz des mit Alkalisulfaten beladenen Abgases in erträglichen Grenzen. Als Beispiel ist in Bild 10.4 der Aufbau einer Meßsonde und in Bild 10.5 ein Längsschnitt durch die Sondenspitze gezeigt.

Elektrochemische Gasmeßsonden gehören bereits heute zur üblichen Meßausrüstung von Vakuumfrischanlagen. Dabei wird die Langzeitmeßsonde in die Abgasleitung der Anlage eingebaut^{25) bis 27)}. Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß das Abgas in gleichgewichtsähnlicher Beziehung zur Schmelzenzusammensetzung steht. Deshalb kann der Frischverlauf von kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen mit hohen Gehalten an Chrom und Nickel nach der EMK einer elektrochemischen Gaszelle überwacht und gesteuert werden, wie aus Bild 10.6 hervorgeht²⁶⁾. Mit Beginn des Sauerstoffblasens steigt die EMK steil an, weil das Abgas bei hohen Kohlenstoffgehalten der Schmelze überwiegend aus Kohlenmonoxid besteht. Bei Erreichen des "kritischen" Kohlenstoffgehaltes, der vom Druck im Frischgefäß, vom Chromgehalt der Schmelze und von der Temperatur abhängt und zum Beispiel 0,04 % betragen kann, setzt die Verschlackung von Chrom ein, wobei die Sauerstoffausnutzung zurückgeht und die Sonden-EMK steil absinkt. Zu diesem Zeitpunkt wird das Sauerstoffblasen beendet. Unter vermindertem Druck setzt dann ein Nachkochen der Schmelze mit gelöstem Sauerstoff ein, was sich durch ein nochmaliges Ansteigen der EMK bemerkbar macht. Die Messungen verlaufen störungsfrei, wenn die Schmelze fortlaufend durch einen Argonspülstrom umgewälzt wird. Bei unzureichender oder ausgefallener Argonspülung verläuft die Entkohlung unregelmäßig, zum Teil unter Siedeverzügen. Derartige Störungen verursachen Ein-

brüche im EMK-Kurvenverlauf. Mit Hilfe der EMK-Gasmeßtechnik ist es gelungen, die Chromverschlackung bei dem Vakuumfrischverfahren unter Kontrolle zu halten.

Weniger erfolgreich waren dagegen die bisherigen Bemühungen, eine dynamische Konvertersteuerung aufgrund elektrochemischer Sauerstoffpartialdruckmessungen im Abgas zu entwickeln. Probleme mit der Verstaubung der Meßsonde und das Problem, die Totzeit der Ansaugleitung noch wesentlich unter 8 s zu senken, führten trotz bemerkenswerter Teilergebnisse zum vorläufigen Abbruch der Versuche.

Unter Bezug auf die industrielle Nutzung haben sich die Gasmeßsonden im Bereich der Hüttenindustrie bewährt bei der Optimierung von Verbrennungsvorgängen und der Einstellung des Sauerstoffpotentials in Glühatmosphären. Ferner gelang es, die Chromverschlackung bei den Vakuumfrischverfahren über Gasmessungen unter Kontrolle zu halten.

Schrifttum:

- 1) Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 99 (1979) Nr. 8, S. 404/11.
- 2) Record, R. G. H.: Iron & Steel 45 (1972) S. 317/23.
- 3) Etsell, T. H. u. Flengas S. N.: Metallurg. Trans. 3 (1972) S. 27/36.
- 4) Hoffmann, J. W.: BHP techn. bull. 18 (1974) Nr. 2, S. 31/35.
- 5) Chirino, A. M.; Sproule, R. T: Ceramic Bull. 59 (1980) Nr. 6, S. 604/16.
- 6) Fouletier, J.; Vitter, G.: Gaseous Oxygen Gauges: Characteristics and application
In: Application in solid electrolytes. Ed. by T. Takahashi & A. Kozawa., JEC Press Inc., Cleveland, Ohio, 1980. S. 108/13.
- 7) Sugitomo, T.: Application of solid electrolyte oxygen gas analyser. Wie 6), S. 114/24.
- 8) Hoffmann, R.: Theorie und Praxis der Sauerstoffsonde. Österr. Ing. Z. 23 (1980) Nr. 2, S. 67/71.
- 9) Petrucci M.; Cresti, V.: Messungen des Sauerstoffpartialdrucks auf elektrochemischer Grundlage Tech. Finsider Nr. 390, 1981, S. 48/57.
- 10) Record, R.-Cr. H.: Metallurgy and Metal Forming, Dez. 1972, S. 413/16.
- 11) Crowsley, B. E.; Ratcliffe, A.; Schofield, T. B. A.: Heat Treatment Metals, 1974, Nr. 1, S. 17/22.

- 12) Armson, F. J.; Barnett, J. H.; Davies, D. W. C.: Electrochemical sensors for heat treatment atmosphere monitoring. In: Metal-slag-gas reactions and processes. Intern. Symp., Toronto, Canada. 11. bis 16. Mai 1975. Hrsg.: The Electrochem. Soc., New York, 1975. S. 905/18.
- 13) Kim, Y.-W. u. Leckie, H. P.: Metallurg. Trans. 6B (1975) S. 303/10.
- 14) Blumenthal, R. N. u. Melville, A. T.: Ind. Heat. 43 (1976) Nr. 5, S. 26/34.
- 15) Kobayashi, K.: Atmosphere control of bright heat treatment furnace with oxygen concentration cell. Wie 6), S. 125/33.
- 16) Korousic, B.; Stupnisek, M.; Kolenko, T.: Messungen des Kohlenstoffpotentials in kontrollierten Atmosphären mit der Sauerstoffsonde. Gas Wärme intern. 30 (1981) Nr. 9, S. 424/29.
- 17) Langridge, S.: Verwendung eines Zirkondioxid-Sauerstoffanalyzers in der Eisen- und Stahlindustrie. (Engl.) Steel Times 210 (1982) Nr. 10, S. 604/05.
- 18) Weissohn, K. H.: Anforderungen an moderne Meß- und Regeleinrichtungen für Aufkohlungsatmosphären. Z. wirtsch. Fertigung 78 (1983) Nr. 5, S. 245/47.
- 19) Jeunings, R. A.; Singleton, P. F.: Steel times, Dez. 1977, S. 1132/33.
- 20) Denzer, Alwin: Kosteneinsparung durch kontinuierliche Sauerstoffmessung. Tonind.-Ztg., Fachber., 103 (1979) Nr. 10, S. 627/28 u. 633.

- 21) Sauerstoffmessung und -steuerung zur Verbesserung des Wirkungsgrades von Tieföfen. Ind. Heat. 48 (1981).
- 22) Voigt, H.; Gruner, M.: Stahl u. Eisen 102 (1982) Nr. 14, S. 715/20.
- 23) Heimke, Cr.: Chiari, B. von; Gugel, E.: Ber. Dt. Keram. Ges. 52 (1975) Nr. 19, S. 321/24.
- 24) Taimatsu, H.; Kaneko, H.; Uetani, Y.; Nakatani, F.: Die Bestimmung geringer Mengen von Sauerstoff in Gasen durch Messung der elektromotorischen Kräfte (Jap.) Nippon Kinzoku Gakkai-Shi 46 (1982) Nr. 10, S. 951/56.
- 25) Otto, J.; Pateisky G.; Fleischer, H.-J.: Stahl u. Eisen 96 (1976) S. 939/45.
- 26) Pateisky, G., Otto, J.; Fleischer, H.-J.: In: Automatisierung in der Eisen- und Stahlindustrie. Internationaler Eisenhütten-technischer Kongreß 1976; Brüssel 17.-18. Mai. Bd. 1b. Hrsg.: Centre de Recherches Métallurgiques, Liège. Brüssel 1976. Ber. 4.4.1.
- 27) Meierling, P.: Steuerung der metallurgischen Prozesse beim Erschmelzen von Chromstählen durch Messung des Sauerstoffverlaufs über kurz- und langzeitige EMK-Messungen in der Stahlschmelze und der Gasphase beim Vakuumfrischen, Aachen 1976. (Dr.-Ing. Diss. Techn. Hochsch. Aachen).
- 28) Rybakov, V. S.; Averin, V. V.; Popov, V. A.; Sitnikov, R. A.; Neujmin, A. D.: Messung des Oxidationspotentials der Abgase bei einer Anlage zur portionsweisen Vakuumbehandlung. Stal 41 (1981) Nr. 6, S. 29/31.

- 29) Sasabe, Minoru; Kobayshi, Kei; Tate, Mitsuru; Kuwano, Yoshikazu; Suzuki, Kichiya: Direkte Messung des Sauerstoffpartialdrucks in einem Versuchshochofen. (Jap.) Tetsu to Hagané 67 (1981) Nr. 9, S. A. 113; Trans. Iron Steel Inst. Japan 22 (1982) Nr. 10, S. 794/98.

- 30) Cooke, M. J.; Cutler, A. J. B.; Raask, E.: J. Institute of Fuels, März 1972, S. 153/56.

- 31) Gauthier, M.; Chamberlain, A.: J. electrochem. Soc., 124 (1977) Nr. 10, S. 1579/87.

- 32) Uchida, K.; Okubo, R.; Kawai, M.; Ouki, M.: O₂ sensor for automative emission control. Wie 6), S. 134/38.

- 33) Petanides, K.; Heimke, Cr: CZ-Chemie-Techn. 7 (1973) S. 290/92.

- 34) Petanides, K., Marincek, B. u. Heimke, G.: Chem. Anlagen u. Verfahren 1973, S. 167/69 u. 198/99.

Bild 10.1:
Grundtypen elektrochemischer Gasmeßsonden¹⁾

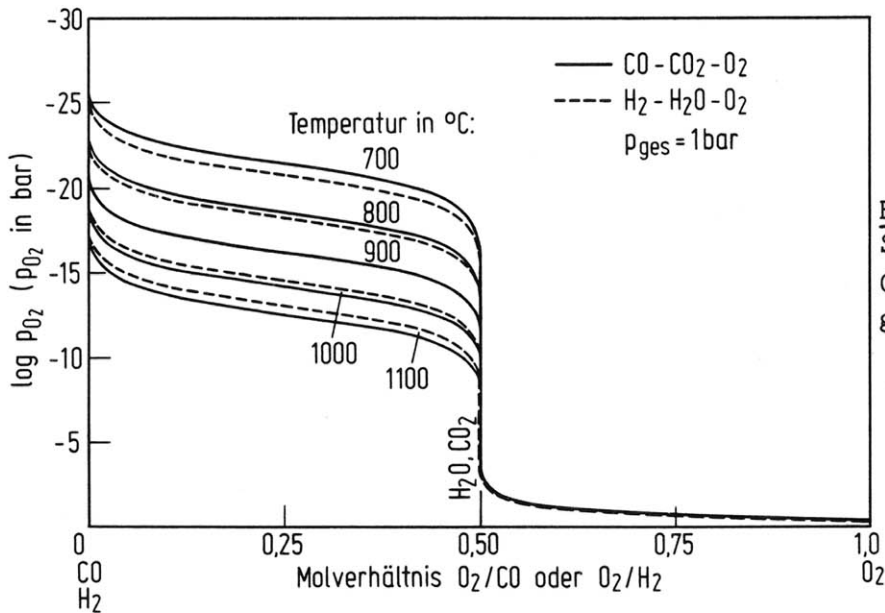
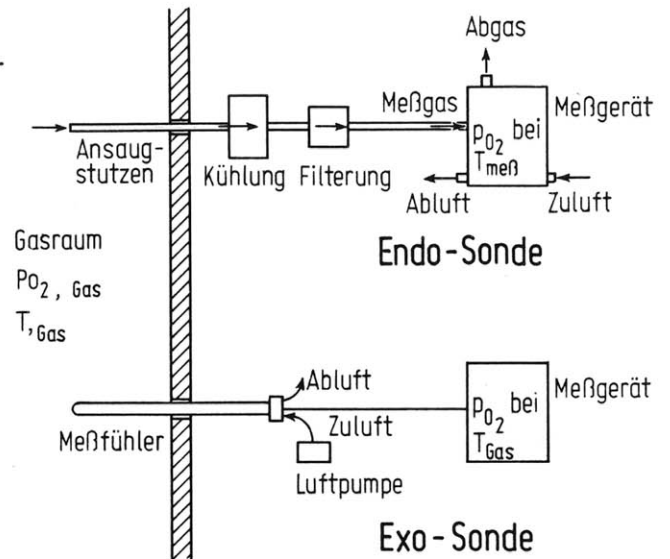
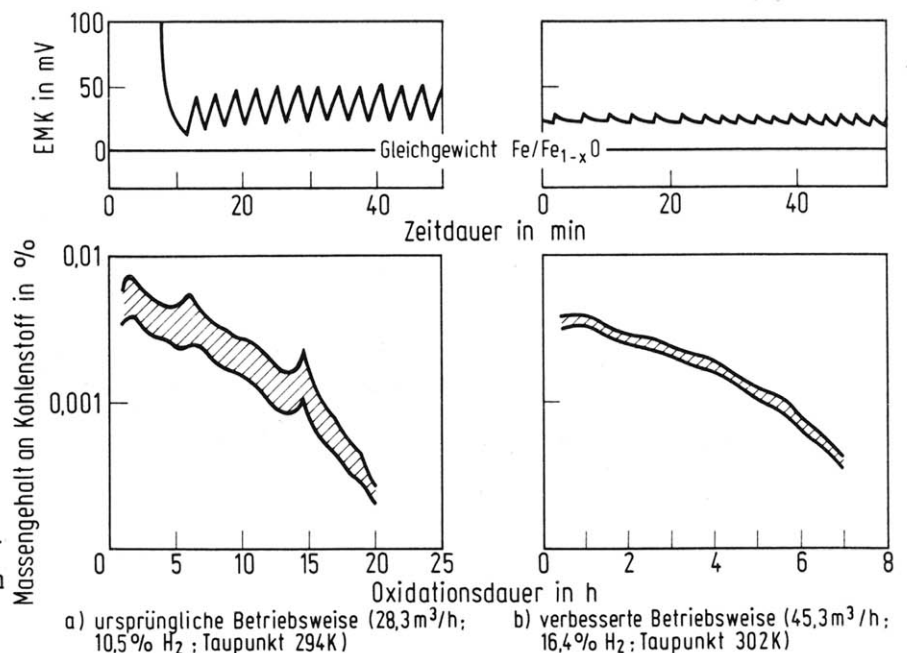


Bild 10.2:
Sauerstoffpartialdruck in $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2$ - und $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ -Gasgemischen (nach K. Petanides u. a.³⁴⁾)

Bild 10.3:
Sauerstoffpotential in der Gasphase und Kohlenstoffgehalt in der Blechoberfläche in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer (nach Y.-W. Kim und H. P. Leckie¹³⁾)



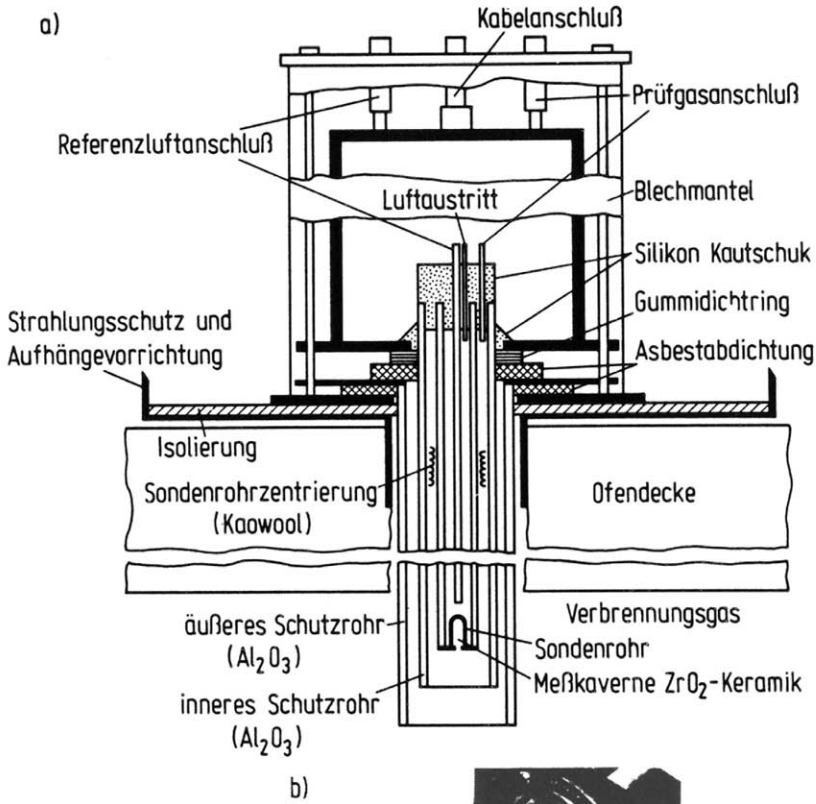


Bild 10.4:
Aufbau der Sauerstoffmeßsonde²²⁾

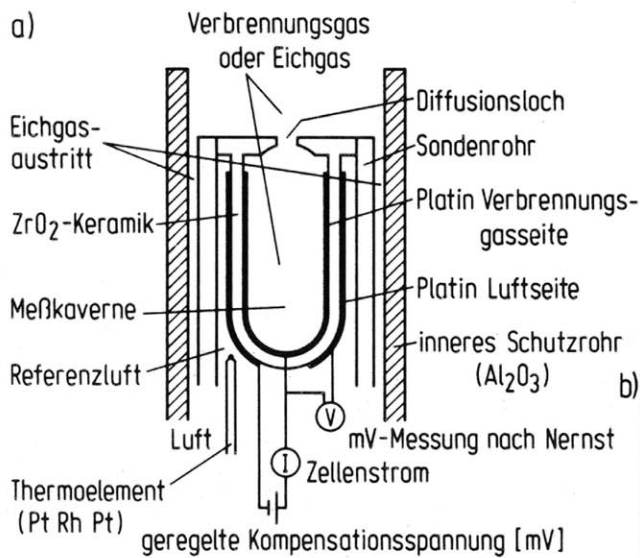


Bild 10.5:
Längsschnitt durch die Sondenspitze²²⁾

Stahlsorte X 2 CrNi 18 9					
Zusammensetzung	% C	% Si	% Cr	% Ni	T (°C)
vor der Vakuumbehandlung	0,86	0,12	19,20	9,46	1550
am kritischen Punkt	0,04	0,10	18,40	9,42	
nach der Vakuumbehandlung	0,01	0,10	18,70	9,60	1710
nach der Desoxidation	0,01	0,30	18,95	9,58	1720

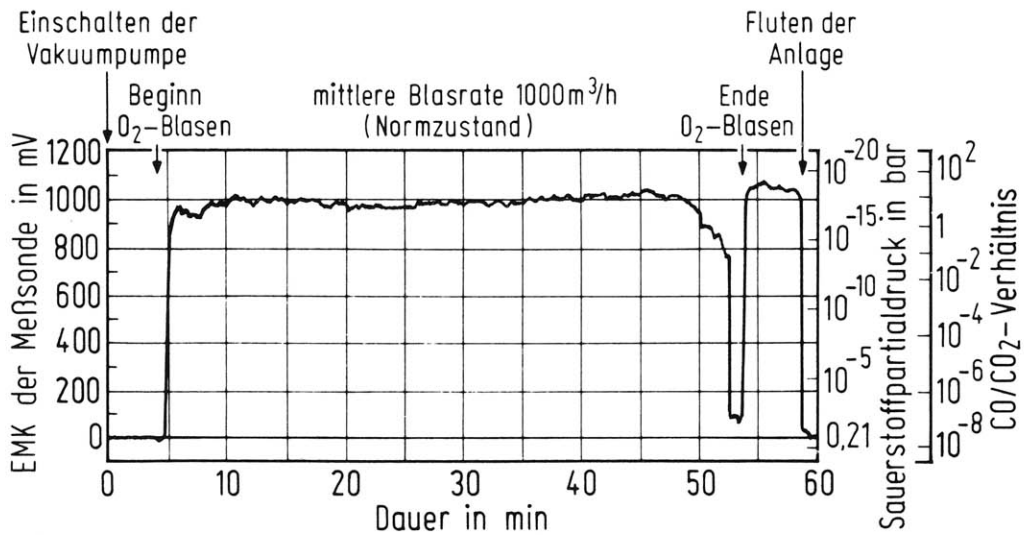


Bild 10.6:

EMK-Signal der Meßsonde während des Vakuumfrischens (nach G. Pateisky u. a.²⁶⁾)